

(54) DIAMINOTERPHENYL DERIVATIVE AND ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR PRODUCED THEREFROM

(11) 5-117211 (A) (43) 14.5.1993 (19) JP

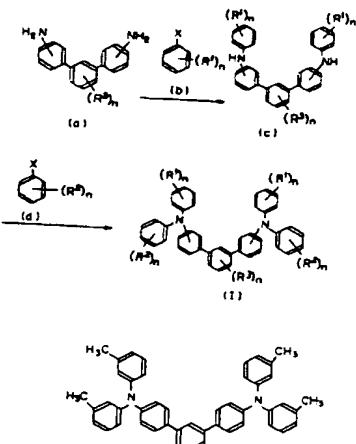
(21) Appl. No. 3-275737 (22) 23.10.1991

(71) MITA IND CO LTD (72) YASUSHI MIZUTA(3)

(51) Int. Cl^s. C07C211/54,C07C217/80,C07C217/82,C07C217/90,G03G5/06

PURPOSE: To provide a new diaminoterphenyl derivative having excellent charge transfer capability and light stability and suitable as a charge transfer material of an electrophotographic photoreceptor having high sensitivity and excellent durability and useful for an electrostatic copier, a laser beam printer, etc.

CONSTITUTION: The compound of formula I (R^1 to R^3 are H, (substituted) alkyl or alkoxy; (n) is integer of 1-5), e.g. the compound of formula II. The compound can be produced by reacting a compound of formula (a) with a compound of formula (b) (X is halogen) in the presence of a copper catalyst and a basic substance and reacting the resultant compound of formula (c) with a compound of formula (d) in the presence of a copper catalyst and a basic substance. The NH₂ group in the compound of formula (a) is preferably acetylated beforehand to obtain the monosubstituted compound of formula (c). Since the compound contains a terphenyl structure known as a quencher introduced into the molecule, it exhibits high charge-transfer capability and excellent light stability. Accordingly, an electrophotographic photoreceptor having the above effects can be produced by forming a photosensitive layer containing the above compound on an electrically conductive substrate.



II

(54) m-PHENYLENEDIAMINE DERIVATIVE AND ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR PRODUCED THEREFROM

(11) 5-117212 (A) (43) 14.5.1993 (19) JP

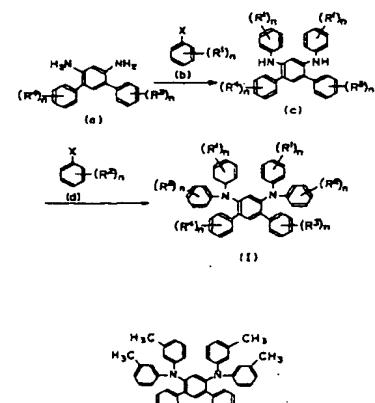
(21) Appl. No. 3-275738 (22) 23.10.1991

(71) MITA IND CO LTD (72) YOICHIRO WATANABE(3)

(51) Int. Cl^s. C07C211/54,C07C217/80,C07C217/82,C07C217/90,G03G5/06

PURPOSE: To provide a new m-phenylenediamine derivative having excellent charge transfer capability and light stability and suitable as a charge transfer material of an electrophotographic photoreceptor having high sensitivity N and excellent durability and useful for an electrostatic copier, a laser beam printer, etc.

CONSTITUTION: The compound of formula I (R^1 to R^4 are H, (substituted) alkyl or alkoxy; (n) is integer of 1-5), e.g. the compound of formula II. The compound can be produced by reacting a compound of formula (a) with a compound of formula (b) (X is halogen) in the presence of a copper catalyst and a basic substance and reacting the resultant compound of formula (c) with a compound of formula (d) in the presence of a copper catalyst and a basic substance. The NH₂ group in the compound of formula (a) is preferably acetylated beforehand to obtain the monosubstituted compound of formula (c). Since the compound contains a terphenyl structure known as a quencher introduced into the molecule, it exhibits high charge-transfer capability and excellent light stability. Accordingly, an electrophotographic photoreceptor having the above effects can be produced by forming a photosensitive layer containing the above compound on an electrically conductive substrate.



II

(54) DIAMINOTERPHENYL DERIVATIVE AND ELECTROPHOTOGRAPHIC PHOTORECEPTOR PRODUCED THEREFROM

(11) 5-117213 (A) (43) 14.5.1993 (19) JP

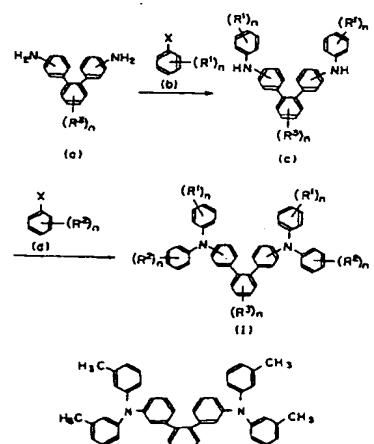
(21) Appl. No. 3-275739 (22) 23.10.1991

(71) MITA IND CO LTD (72) YASUSHI MIZUTA(1)

(51) Int. Cl^s. C07C211/54,C07C217/80,C07C217/82,G03G5/06

PURPOSE: To provide a new diaminoterphenyl derivative having excellent charge transfer capability and light stability and suitable as a charge transfer material of an electrophotographic photoreceptor having high sensitivity and excellent durability and useful for an electrostatic copier, a laser beam printer, etc.

CONSTITUTION: The compound of formula I (R^1 to R^4 are H, (substituted) alkyl or alkoxy; (n) is integer of 1-5), e.g. the compound of formula II. The compound can be produced by reacting a compound of formula (a) with a compound of formula (b) (X is halogen) in the presence of a copper catalyst and a basic substance and reacting the resultant compound of formula (c) with a compound of formula (d) in the presence of a copper catalyst and a basic substance. The NH₂ group in the compound of formula (a) is preferably acetylated beforehand to obtain the monosubstituted compound of formula (c). Since the compound contains a terphenyl structure known as a quencher introduced into the molecule, it exhibits high charge-transfer capability and excellent light stability. Accordingly, an electrophotographic photoreceptor having the above effects can be produced by forming photosensitive layer containing the above compound on an electrically conductive substrate.



II

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-117211

(43)公開日 平成5年(1993)5月14日

(51)Int.Cl.⁵
C 0 7 C 211/54
217/80
217/82
217/90
G 0 3 G 5/06

識別記号
6917-4H
6742-4H
6742-4H
6742-4H
3 1 2
8305-2H

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2(全20頁)

(21)出願番号

特願平3-275737

(22)出願日

平成3年(1991)10月23日

(71)出願人 000006150

三田工業株式会社

大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号

(72)発明者 水田 泰史

大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号

三田工業株式会社内

(72)発明者 田中 作白

大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号

三田工業株式会社内

(72)発明者 川原 在彦

大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号

三田工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 亀井 弘勝 (外2名)

最終頁に続く

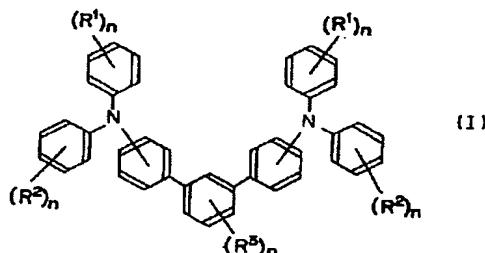
(54)【発明の名称】 ジアミノターフェニル誘導体およびそれを用いた電子写真感光体

(57)【要約】

ることができる。

【構成】 下記一般式(I) :

【化1】



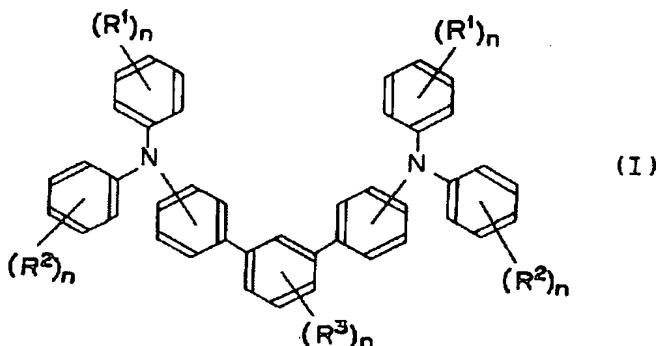
(式中、R¹、R² および R³ は同一または異なって水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基または置換基を有していてもよいアルコキシ基を示し、n は 1 ~ 5 の整数である。) で表されるジアミノターフェニル誘導体と、このジアミノターフェニル誘導体を電荷輸送材料として含有した感光層を有する電子写真感光体である。

【効果】 上記化合物は電荷輸送能、光安定性に優れるので、高感度かつ耐久性に優れた電子写真感光体を得

【特許請求の範囲】

【請求項1】一般式(I) :

* 【化1】



(式中、R¹、R²およびR³は同一または異なって水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基または置換基を有していてもよいアルコキシ基を示し、nは1～5の整数である。)で表されるジアミノターフェニル誘導体。

【請求項2】導電性基体上に、上記一般式(I)で表されるジアミノターフェニル誘導体を含有した感光層を設けたことを特徴とする電子写真感光体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、静電式複写機やレーザービームプリンタ等に使用される電子写真感光体において、電荷輸送材料として好適なジアミノターフェニル誘導体と、それを用いた電子写真感光体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、複写機等の画像形成装置における感光体として、加工性および経済性に優れ、機能設計の自由度が大きい有機感光体が広く使用されている。また、感光体を用いて複写画像を形成する場合には、カールソンプロセスが広く利用されている。カールソンプロセスは、コロナ放電により感光体を均一に帯電させる帯電工程と、帯電した感光体に原稿像を露光し、原稿像に対応した静電潜像を形成する露光工程と、静電潜像をトナーを含有する現像剤で現像し、トナー像を形成する現像工程と、トナー像を紙等に転写する転写工程と、転写されたトナー像を定着させる定着工程と、転写工程後、感光体上に残留するトナーを除去するクリーニング工程とを含んでいる。このカールソンプロセスにおいて、高品質の画像を形成するには、感光体が帯電特性および感光特性に優れており、かつ露光後の残留電位が低いことが要求される。

※ 【0003】従来より、セレンや硫化カドミウム等の無機光導電体が感光体材料として公知であるが、これらは毒性があり、しかも生産コストが高いという欠点がある。そこで、これらの無機物質に代えて、種々の有機物質を用いた、いわゆる有機感光体が提案されている。かかる有機感光体は、露光により電荷を発生する電荷発生材料と、発生した電荷を輸送する機能を有する電荷輸送材料とからなる感光層を有する。

【0004】かかる有機感光体に望まれる各種の条件を満足させるためには、これらの電荷発生材料と電荷輸送材料との選択を適切に行う必要がある。電荷輸送材料としては、カルバゾール系化合物、オキサジアゾール系化合物、ピラゾリン系化合物、ヒドラゾン系化合物、スチルベン系化合物等の種々の有機化合物が提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記カルバゾール系化合物等の従来の電荷輸送材料は、電荷輸送能が不充分であったり、光安定性が劣っていたりするという問題があり、従って、この電荷輸送材料を使用した感光体は、感度や耐久性が充分でないという欠点があった。

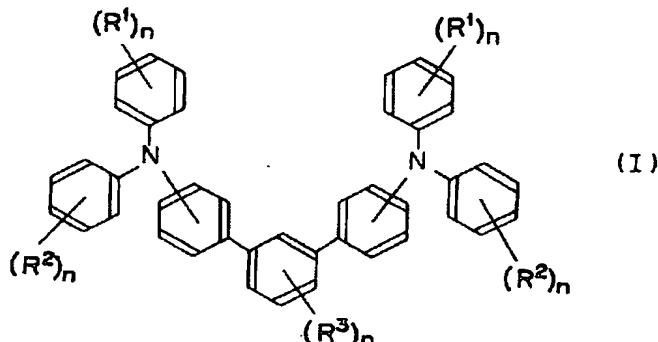
【0006】本発明の目的は、電荷輸送能、光安定性に優れ、電荷輸送材料として好適なジアミノターフェニル誘導体と、それを用いた高感度でかつ耐久性に優れた電子写真感光体とを提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段および作用】上記課題を解決するための、本発明のジアミノターフェニル誘導体は、一般式(I)：

【0008】

【化2】



【0009】(式中、R¹、R²およびR³は同一または異なるて水素原子、置換基を有していてもよいアルキル基または置換基を有していてもよいアルコキシ基を示し、nは1～5の整数である。)で表されるものである。また、上記目的を達成するための本発明の電子写真感光体は、導電性基体上に、上記一般式(I)で表されるジアミノターフェニル誘導体を含有する感光層を設けたことを特徴とする。

【0010】上記一般式(I)で表されるジアミノターフェニル誘導体は、分子内に、消光剤として知られるターフェニル構造を有するため、高い電荷輸送能を發揮するとともに、光安定性にも優れている。したがって、上記ジアミノターフェニル誘導体を電荷輸送材料として含有した感光層は、高い感度を有し、かつ耐久性に優れたものである。

【0011】上記一般式(I)で表される本発明のジアミノターフェニル誘導体が高い感度や光安定性を有する理由としては、ターフェニル部分で形成されるπ電子共役系がより大きな拡張をもつていて、化合物の分子構造の平面化がより一層促進されて、分子間の重なり合い等による分子間相互作用が強まるからであると推定さ*

*れる。

【0012】前記アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等の炭素数1～6の低級アルキル基があげられる。アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブロキシ基、イソブチル基、t-ブロトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキ

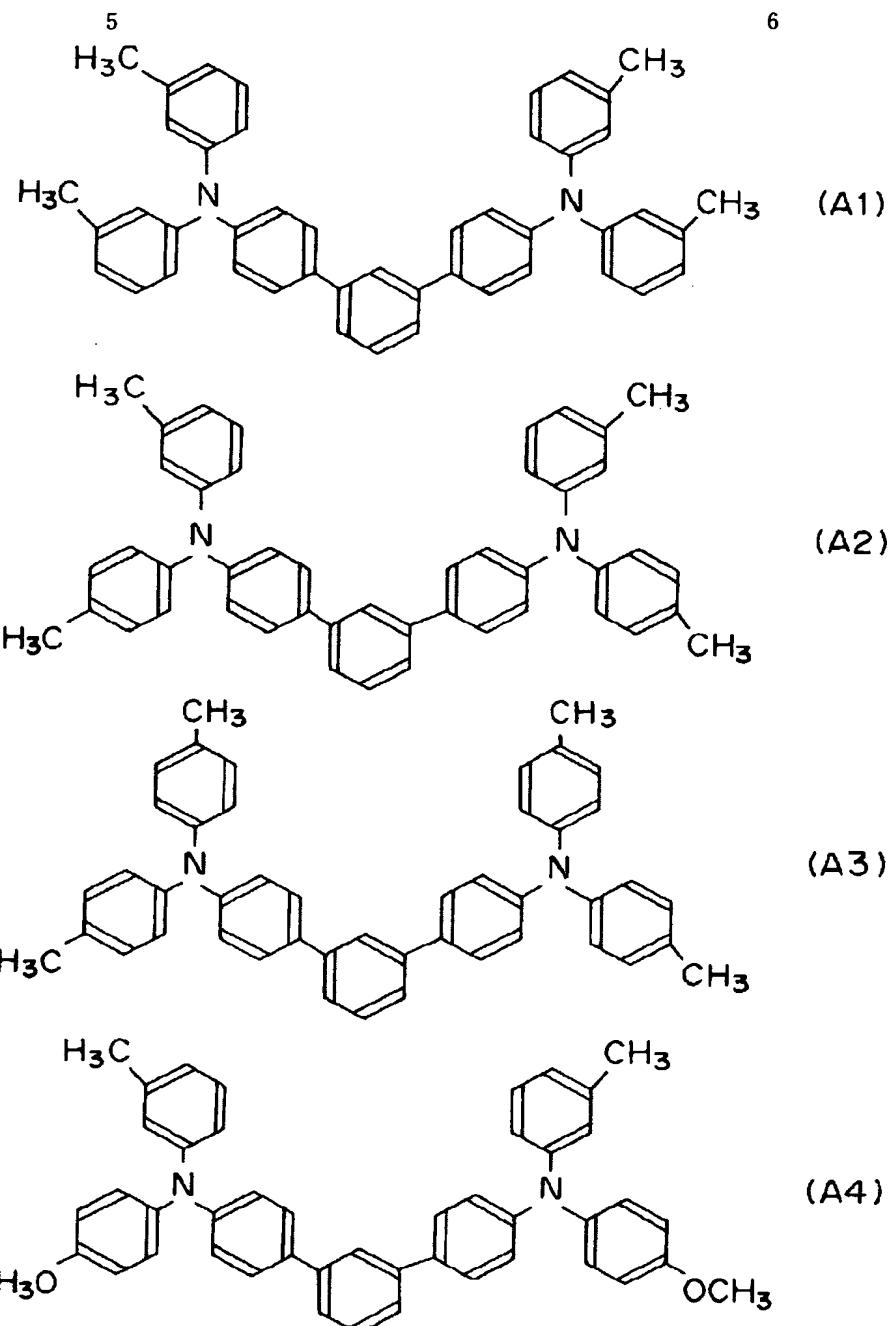
20 シルオキシ基等の炭素数1～6の低級アルコキシ基があげられる。

【0013】上記アルキル基またはアルコキシ基に置換してもよい置換基としては、例えばハロゲン原子、アミノ基、水酸基、エステル化されていてもよいカルボキシル基、シアノ基、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、アリール基、炭素数2～6のアルケニル基などがあげられる。前記一般式(I)で表されるジアミノターフェニル誘導体の具体的化合物としては、例えば以下に示すものがあげられる。

30 【0014】

【化3】

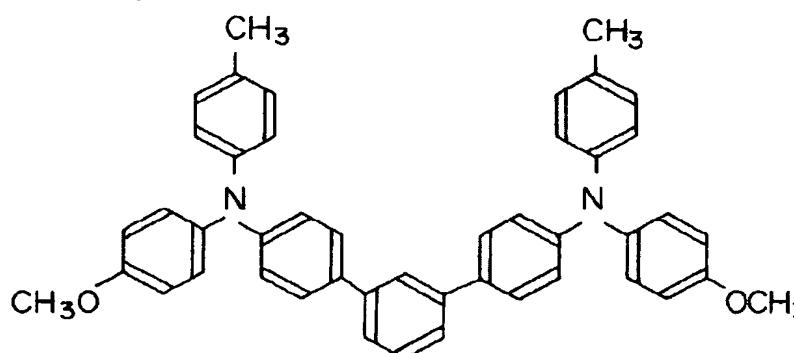
(4)



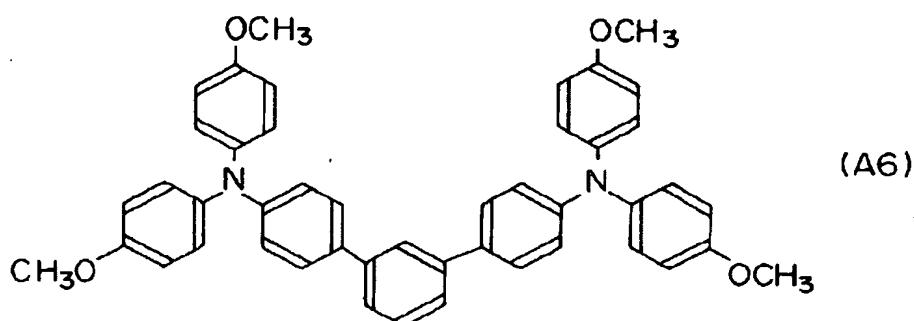
【0015】

【化4】

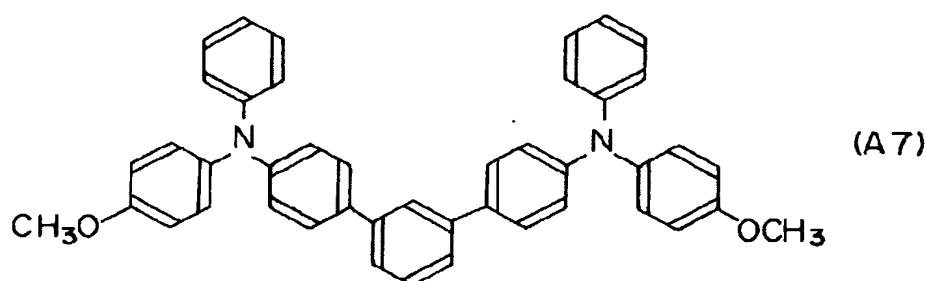
7



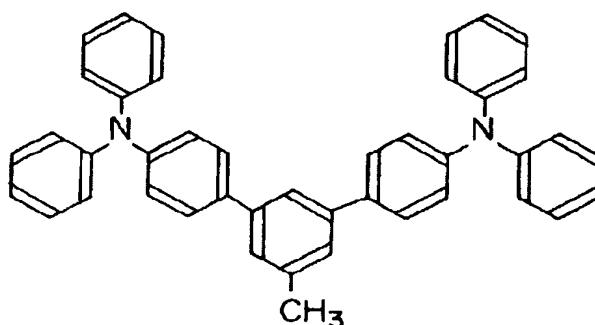
8



(A6)



(A7)



(A8)

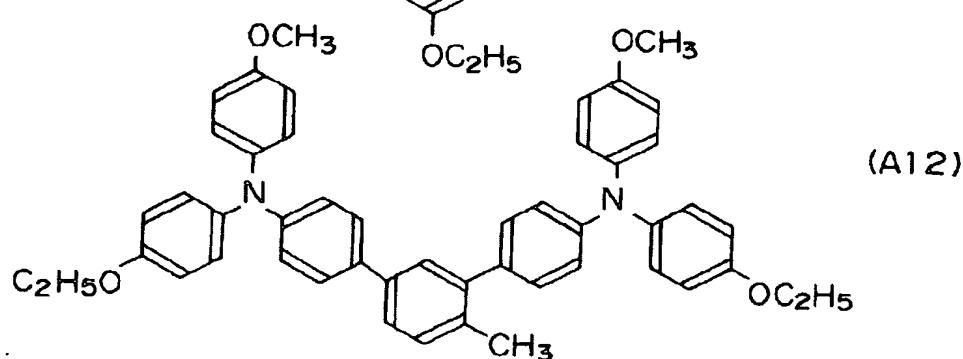
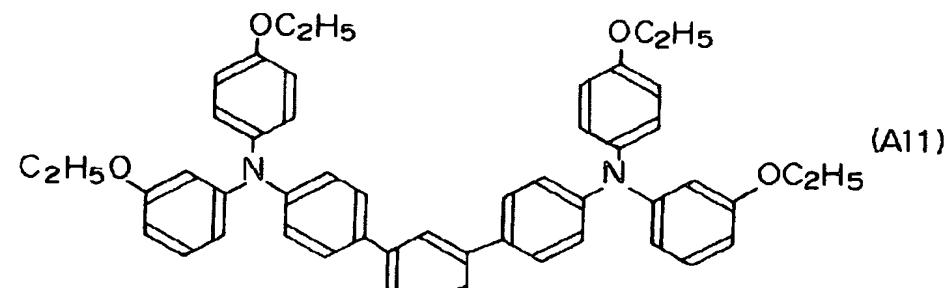
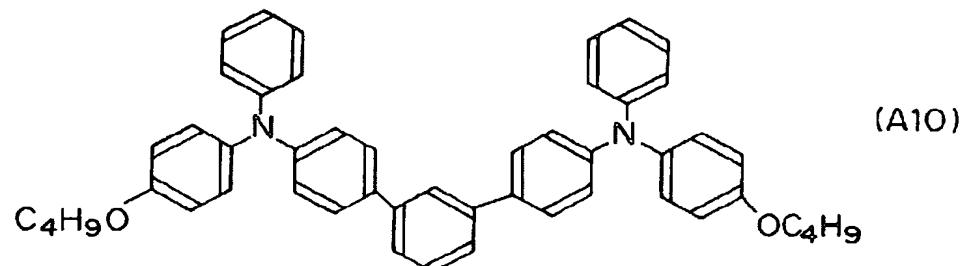
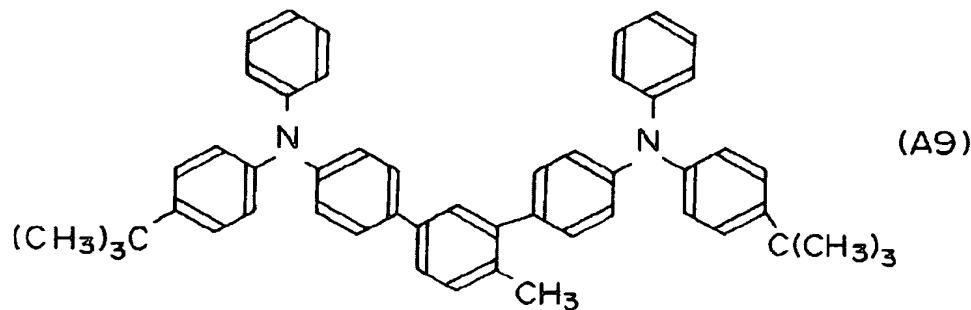
【0016】

【化5】

9

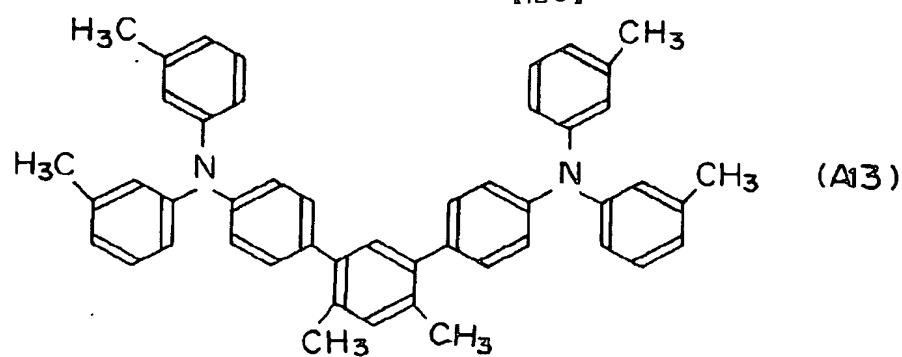
(6)

10



【0017】

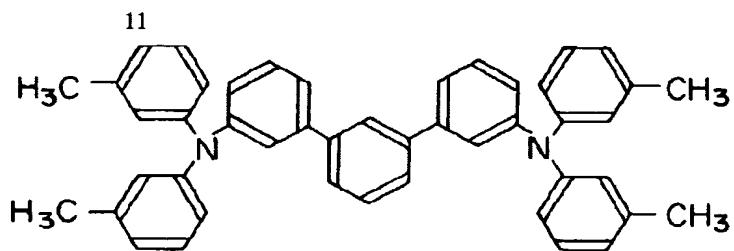
【化6】



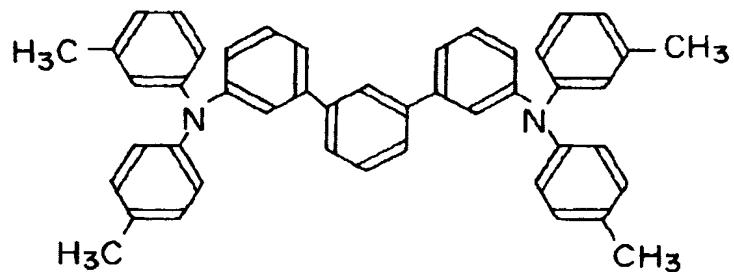
【0018】

【化7】

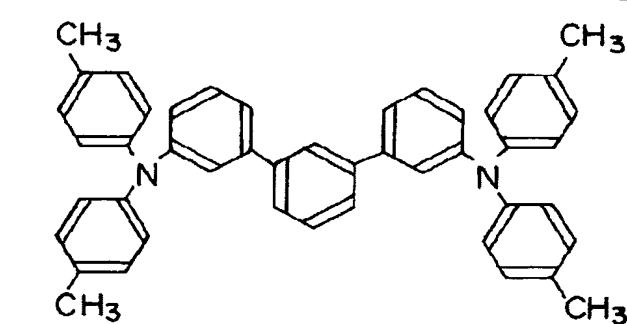
(7)



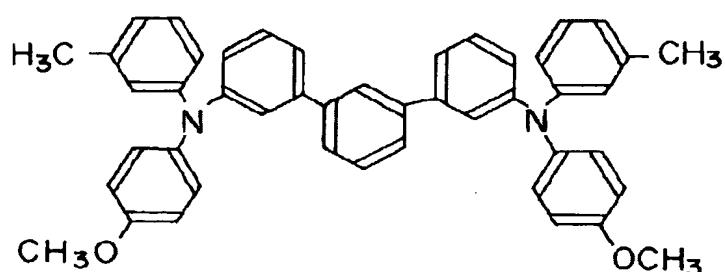
(B1)



(B2)



(B3)



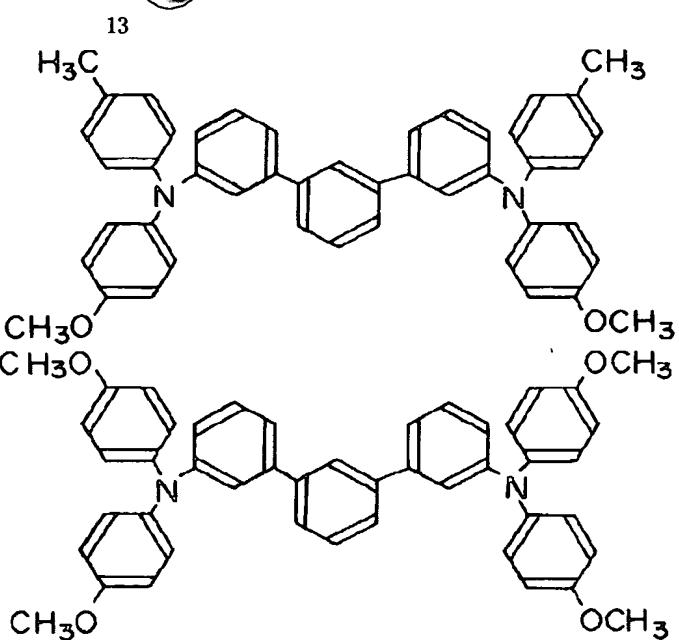
(B4)

【0019】

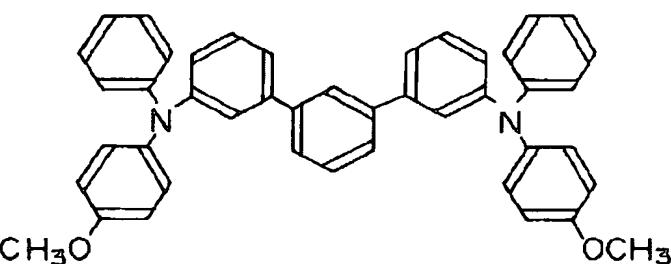
【化8】

(8)

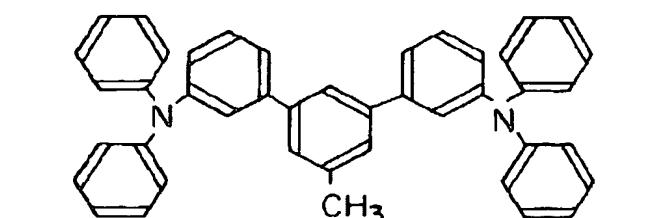
14



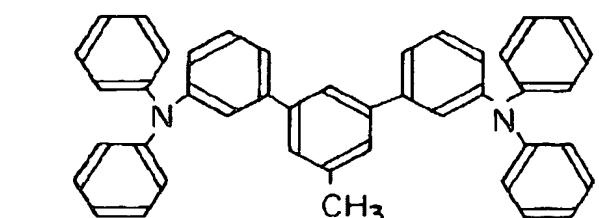
(B5)



(B6)



(B7)

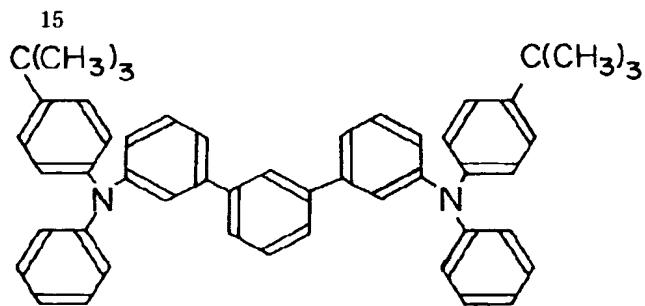


(B8)

【0020】

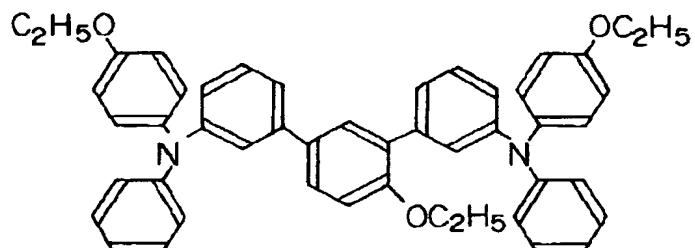
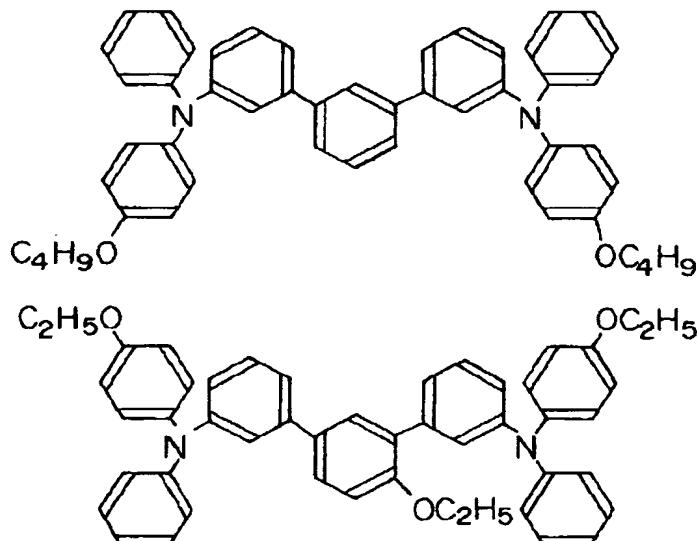
【化9】

(9)

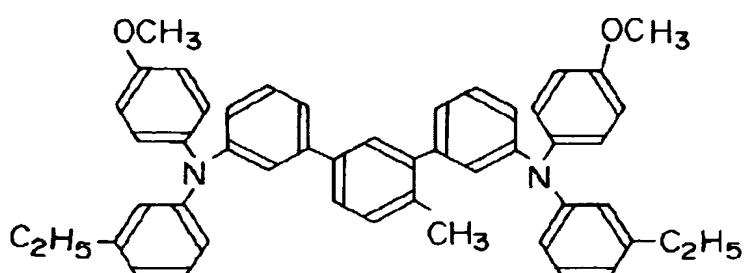


(B9)

(B10)



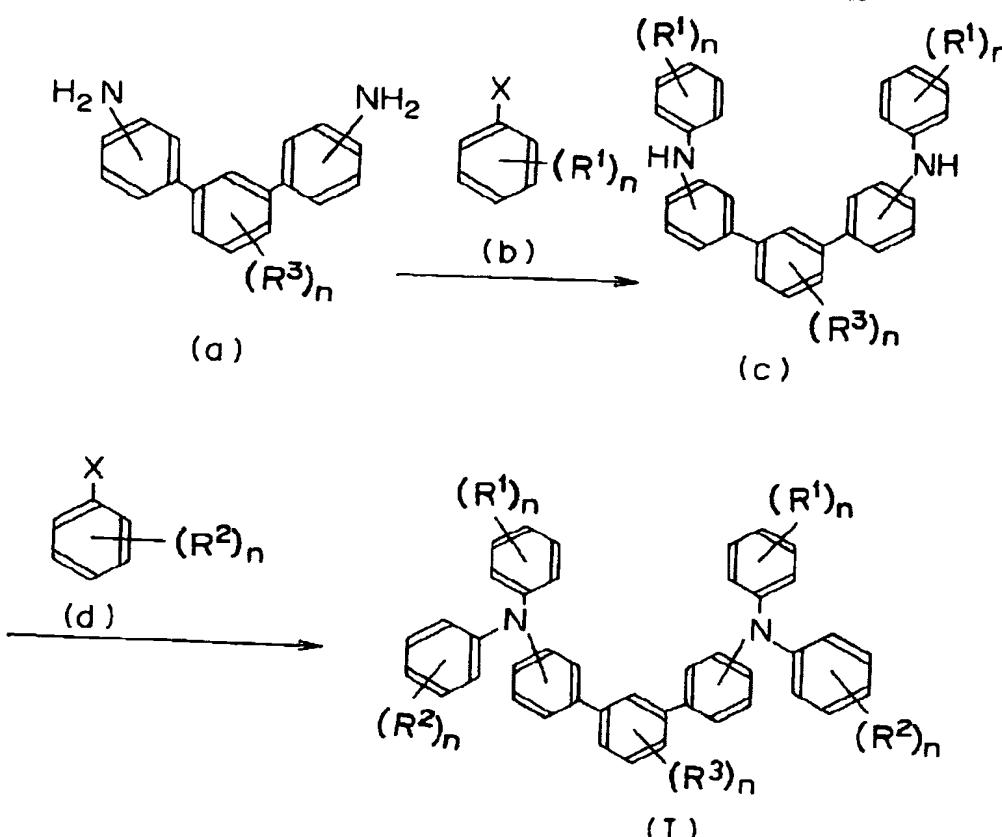
(B11)



(B12)

【0021】本発明のジアミノターフェニル誘導体は、
種々の方法で合成することが可能であり、例えば、下記
反応式に示す方法により合成することができる。

* 【0022】
【化10】



【0023】(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 および n は前記と同じ、 X はハロゲン原子である。) すなわち、反応式に示すように、式(a)で表されるジアミノターフェニル誘導体に、式(b)で表される化合物を銅触媒および塩基性物質の存在下で反応させて、式(c)で表される化合物を得る。ついで、この化合物(c)に、式(d)で表される化合物を銅触媒および塩基性物質の存在下で反応させることにより、式(I)で表される本発明の化合物が得られる。なお、式(c)で表されるモノ置換体を得るうえで、式(a)で表されるターフェニル誘導体のアミノ基はアセチル化剤にてあらかじめアセチル化しておくのが好ましい。

【0024】上記反応はいずれも無溶媒または溶媒中にて行われる。式(b)で表される化合物は、式(a)で表されるターフェニル誘導体に対して2~20倍モル量、好ましくは3~10倍モル量で使用される。また、式(d)で表される化合物も式(c)で表される化合物に対して2~20倍モル量、好ましくは3~10倍モル量で用いるのが適当である。反応は、通常、温度150~250°C、好ましくは170~230°Cで行われる。

【0025】使用的銅触媒としては、例えば銅粉、酸化銅、ハロゲン化銅等の銅または銅化合物があげられ、その使用量は、式(a)で表されるターフェニル誘導体または式(c)で表される化合物に対して、いずれも0.01~1.0当量、好ましくは0.1~0.5当量であるのが適当である。塩基性物質としては、例えば水酸化ナ

トリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等があげられ、その使用量は、式(a)で表されるターフェニル誘導体または式(c)で表される化合物に対して、いずれも0.5~1.0倍モル、好ましくは1~3倍モル程度であるのが適当である。

【0026】有機溶媒としては、ニトロベンゼン、ジクロロベンゼン、キノリン、N,N-メチルピロリドン、N-メチルピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリン等が使用可能であるが、式(b)で表される化合物または式(d)で表される化合物の過剰量を用いる場合は、無溶媒で反応を行わせることができる。上記アセチル化は常法に従って行うことができる。アセチル化剤としては、例えば酢酸の無水物や塩化物等があげられる。

【0027】また、一般式(I)において、 $R^1=R^2$ であるときは、上記アセチル化を行うことなく、一段階の反応で式(b)または式(d)で表される化合物を反応させてもよい。本発明の感光体は、一般式(I)で表されるジアミノターフェニル誘導体の1種または2種以上を電荷輸送材料として含有した感光層を備えたものである。

【0028】感光層には、いわゆる単層型と積層型があるが、本発明はこのいずれにも適用可能である。単層型の感光体を得るには、電荷輸送材料である前記一般式(I)で表される化合物と、電荷発生材料と、結着樹脂等とを含有する感光層を、塗布等の手段により導電性基材上に形成すればよい。

【0029】また、積層型の感光体を得るには、導電性

基体上に、蒸着または塗布等の手段により電荷発生材料を含有する電荷発生層を形成し、この電荷発生層上に、前記一般式(I)で表される化合物と結着樹脂とを含有する電荷輸送層を形成すればよい。また、上記とは逆に、導電性基体上に電荷輸送層を形成し、次いで電荷発生層を形成してもよい。さらに、上記積層型感光層においては、電荷発生層にも、電荷輸送材料を含有させてもよい。

【0030】電荷発生材料としては、従来より使用されているセレン、セレンーテル、セレンーヒ素、アモルファスシリコン、ピリリウム塩、アゾ系化合物、ジスアゾ系化合物、フタロシアニン系化合物、アンサンスロン系化合物、ペリレン系化合物、インジゴ系化合物、トリフェニルメタン系化合物、スレン系化合物、トルイジン系化合物、ピラゾリン系化合物、ペリレン系化合物、キナクリドン系化合物、ピロロピロール系化合物等があげられる。これらの電荷発生材料は、所望の領域に吸収波長域を有するように、1種または2種以上を混合して使用することができる。

【0031】電荷輸送材料である前記一般式(I)で表されるジアミノターフェニル誘導体は、単独で使用する他、従来公知の他の電荷輸送材料と組み合わせて使用することができる。従来公知の電荷輸送材料としては、種々の電子吸引性化合物、電子供与性化合物を用いることができる。電子吸引性化合物としては、例えば、2, 6-ジメチル-2', 6'-ジテルト-ジブチルジフェノキノン等のジフェノキノン誘導体、マロノニトリル、チオピラン系化合物、テトラシアノエチレン、2, 4, 8-トリニトロチオキサントン、3, 4, 5, 7-テトラニトロ-9-フルオレノン、ジニトロベンゼン、ジニトロアントラセン、ジニトロアクリジン、ニトロアントラキノン、ジニトロアントラキノン、無水コハク酸、無水マレイン酸、ジプロモ無水マレイン酸等が例示される。

【0032】また、電子供与性化合物としては、2, 5-ジ(4-メチルアミノフェニル)、1, 3, 4-オキサジアゾール等のオキサジアゾール系化合物、9-(4-ジエチルアミノスチリル)アントラセン等のスチリル系化合物、ポリビニルカルバゾール等のカルバゾール系化合物、1-フェニル-3-(p-ジメチルアミノフェニル)ピラゾリン等のピラゾリン系化合物、ヒドラゾン化合物、トリフェニルアミン系化合物、インドール系化合物、オキサゾール系化合物、イソオキサゾール系化合物、チアゾール系化合物、チアジアゾール系化合物、イミダゾール系化合物、ピラゾール系化合物、トリアゾール系化合物等の含窒素環式化合物、縮合多環式化合物が例示される。

【0033】これらの電荷輸送材料は、1種または2種以上混合して用いられる。なお、ポリビニルカルバゾール等の成膜性を有する電荷輸送材料を用いる場合には、

結着樹脂は必ずしも必要ではない。結着樹脂としては、種々の樹脂を使用することができる。例えばスチレン系重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、アクリル共重合体、スチレン-アクリル酸共重合体、ポリエチレン、エチレーン-酢酸ビニル共重合体、塩素化ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレン、塩化ビニル-酢酸ビニル共重合体、ポリエステル、アルキド樹脂、ポリアミド、ポリウレタン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリスルホン、ジアリルフタレート樹脂、ケトン樹脂、ホリビニルブチラール樹脂、ポリエーテル樹脂等の熱可塑性樹脂や、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、尿素樹脂、メラミン樹脂、その他架橋性の熱硬化性樹脂、さらにエポキシアクリレート、ウレタン-アクリレート等の光硬化性樹脂等があげられる。これらの結着樹脂は1種または2種以上を混合して用いることができる。

【0034】単層型および積層型の各有機感光層には、増感剤、フルオレン系化合物、酸化防止剤、紫外線吸収剤などの劣化防止剤、可塑剤等の添加剤を含有させることができる。また、電荷発生層の感度を向上させるために、例えばターフェニル、ハロナフトキノン類、アセナフチレン等の公知の増感剤を電荷発生材料と併用してもよい。

【0035】積層型感光体において、電荷発生層を構成する電荷発生材料と結着樹脂とは、種々の割合で使用することができるが、結着樹脂100部(重量部、以下同じ)に対して、電荷発生材料5~500部、特に10~300部の割合で用いるのが好ましい。また、電荷発生層は、適宜の膜厚を有していてもよいが、0.01~5μm、特に0.1~3μm程度に形成されるのが好ましい。

【0036】電荷輸送層を構成する前記一般式(I)で表されるジアミノターフェニル誘導体(電荷輸送材料)と前記結着樹脂とは、電荷の輸送を阻害しない範囲および結晶化しない範囲で、種々の割合で使用することができるが、光照射により電荷発生層で生じた電荷が容易に輸送できるように、結着樹脂100部に対して、前記一般式(I)で表されるジアミノターフェニル誘導体を10~500部、特に25~200部の割合で用いるのが好ましい。また、積層型の感光層の厚さは、電荷発生層が0.01~5μm程度、特に0.1~3μm程度に形成されるのが好ましく、電荷輸送層が2~100μm、特に5~50μm程度に形成されるのが好ましい。

【0037】単層型の感光体においては、結着樹脂100部に対して電荷発生材料は0.1~50部、特に0.5~30部、前記一般式(I)で表されるジアミノターフェニル誘導体(電荷輸送材料)は40~200部、特に50~100部であるのが適当である。また、単層型の感光層の厚さは5~100μm、特に10~50μm程

度に形成されるのが好ましい。

【0038】単層型電子写真用感光体にあっては、導電性基体と感光層との間に、また、積層型感光体にあっては、導電性基体と電荷発生層との間や、導電性基体と電荷輸送層との間、または電荷発生層と電荷輸送層との間に、感光体の特性を阻害しない範囲でバリア層が形成されていてもよく、感光体の表面には、保護層が形成されてもよい。

【0039】上記各層が形成される導電性基体としては、導電性を有する種々の材料を使用することができ、例えばアルミニウム、銅、スズ、白金、銀、バナジウム、モリブデン、クロム、カドミウム、チタン、ニッケル、パラジウム、インジウム、ステンレス鋼、真鍮等の金属単体や、上記金属が蒸着またはラミネートされたプラスチック材料、ヨウ化アルミニウム、酸化スズ、酸化インジウム等で被覆されたガラス等が例示される。

【0040】導電性基体はシート状、ドラム状等のいずれであってもよく、基体自体が導電性を有するか、あるいは基体の表面が導電性を有していればよい。また、導電性基体は、使用に際して、充分な機械的強度を有するものが好ましい。上記各層を、塗布の方法により形成する場合には、前記例示の電荷発生材料、電荷輸送材料、接着樹脂等を、適当な溶剤とともに、公知の方法、例えば、ロールミル、ボールミル、アトライタ、ペイントシェーカーあるいは超音波分散器等を用いて分散混合して塗布液を調製し、これを公知の手段により塗布、乾燥すればよい。

【0041】塗布液をつくるための溶剤としては、種々の有機溶剤が使用可能で、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール等のアルコール類、n-ヘキサン、オクタン、シクロヘキサン等の脂肪族系炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、ジクロロメタン、ジクロロエタン、四塩化炭素、クロロベンゼン等のハログン化炭化水素、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸メチル等のエステル類、ジメチルホルムアルドヒド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等があげられる。これらの溶剤は1種または2種以上を混合して用いることができる。

【0042】さらに、電荷輸送材料や電荷発生材料の分散性、染工性等をよくするために界面活性剤、レベリング剤等を使用してもよい。なお、上述したように、電荷*

元素分析結果

$C_{46}H_{40}N_2$ として

計算値 (%) : C 88.99

H: 6.49 N: 4.51

実測値 (%) : C: 89.96

H: 6.53 N: 4.50

質量分析結果

50 m/e = 620

* 発生層は、前記電荷発生材料を蒸着することにより形成してもよい。

【0043】

【実施例】以下、実施例および比較例をあげて本発明を詳細に説明する。

実施例1

〈前記式(A1)で表されるジアミノターフェニル誘導体の合成〉

(i) 4, 4" -ジアミノ-1', 3' -ターフェニルの
10 130 g および酢酸160 g を反応容器内に仕込み、50 ~ 70°C に加熱後、無水酢酸110 g を徐々に滴下した。ついで、70°C で約1時間攪拌後、反応物を水中に注ぎ、30分間攪拌した。析出した結晶をろ取し乾燥して、N, N' -ジアセチル-4, 4" -ジアミノ-1', 3' -ターフェニル 137.0 gを得た(収率80.1%)。

【0044】(ii)得られたN, N' -ジアセチル体 137.0 g を、m-ヨードトルエン 174.6 g、炭酸カリウム 70 g および銅粉 11 gと共に、反応容器内に仕込み、反応容器内に窒素ガスを導入しながら、180 ~ 220°Cまで加熱し、この温度で24時間反応させた。反応により生成する水は水分離器により反応系外へ除去した。冷却後、40%水酸化カリウム水溶液 230 g を加え、110 ~ 120°Cに昇温し、14時間反応させ、加水分解を行った。反応液をろ過し触媒を除去した後、m-ヨードトルエンを留去し回収した。残渣をn-ヘキサン中に注いで晶析を行い、N, N' -ジ(3-メチルフェニル)-4, 4" -ジアミノ-1', 3' -ターフェニル 139.7 gを得た(収率79.3%)。

【0045】(iii)得られたN, N' -ジ(3-メチルフェニル)-4, 4" -ジアミノ-1', 3' -ターフェニルの 139.7 g を、m-ヨードトルエン 135.0 g、炭酸カリウム 55 g および銅粉 7.5 gと共に、反応容器内に仕込み、反応容器内に窒素ガスを導入しながら、180 ~ 220°Cまで加熱し、この温度で48時間反応させた。反応により生成する水は水分離器により反応系外へ除去した。冷却後、反応物にトルエン 300 g を加えて溶解し、不溶分をろ別し、ついでトルエンおよびm-ヨードトルエンを留去し回収した。残渣を酢酸エチルで再結晶して、N, N, N', N' -テトラ(3-メチルフェニル)-4, 4" -ジアミノ-1', 3' -ターフェニル 156.0 gを得た(収率79.2%)。

【0046】生成物の分析結果を以下に示す。

(計算値 620. 9)

実施例2

〈前記式(A2)で表されるジアミノターフェニル誘導体の合成〉実施例1の工程(iii)で使用したm-ヨードトルエンに代えて、p-ヨードトルエンを同量で用いたほか*

元素分析結果

 $C_{46}H_{40}N_2$ として

計算値(%) : C: 88. 99
実測値(%) : C: 88. 98

質量分析結果

 $m/e = 620$

(計算値 620. 9)

実施例3

〈前記式(A3)で表されるジアミノターフェニル誘導体の合成〉実施例1の工程(ii)および(iii)でそれぞれ使用したm-ヨードトルエンに代えて、工程(ii)ではp-ヨードトルエンを実施例1と同量で、工程(iii)ではp-ヨードトルエンの135. 0 gをそれぞれ用いたほか※

元素分析結果

 $C_{46}H_{40}N_2$ として

計算値(%) : C: 88. 99
実測値(%) : C: 88. 97

質量分析結果

 $m/e = 620$

(計算値 620. 9)

実施例4

〈前記式(A4)で表されるジアミノターフェニル誘導体の合成〉実施例1の工程(iii)で使用したm-ヨードトルエンに代えて、p-ヨードアニソール146. 4 gを用いたほかは、実施例1と同様にしてN, N'-ジ(3-★30

元素分析結果

 $C_{46}H_{40}N_2O_2$ として

計算値(%) : C: 84. 63
実測値(%) : C: 84. 60

質量分析結果

 $m/e = 652$

(計算値 652. 8)

実施例5

〈前記式(A5)で表されるジアミノターフェニル誘導体の合成〉実施例3の工程(iii)で使用したp-ヨードトルエンに代えて、p-ヨードアニソール148. 6 gを用☆

元素分析結果

 $C_{46}H_{40}N_2O_2$ として

計算値(%) : C: 84. 63
実測値(%) : C: 84. 66

質量分析結果

 $m/e = 652$

(計算値 652. 8)

実施例6

〈前記式(A6)で表されるジアミノターフェニル誘導体の

*は、実施例1と同様にしてN, N'-ジ(3-メチルフェニル)-N, N'-ジ(4-メチルフェニル)-4, 4"-ジアミノ-1', 3'-ターフェニル154. 4 gを得た(収率78. 4%)。

【0047】生成物の分析結果を以下に示す。

※は、実施例1と同様にしてN, N, N', N'-テトラ(4-メチルフェニル)-4, 4"-ジアミノ-1', 3'-ターフェニル149. 7 gを得た(収率78. 0%)。

【0048】なお、工程(ii)における生成物、N, N'-ジ(4-メチルフェニル)-4, 4"-ジアミノ-1', 3'-ターフェニル149. 7 gの収量は136. 2 g(収率77. 3%)であった。生成物の分析結果を以下に示す。

★メチルフェニル)-N, N'-ジ(4-メトキシフェニル)-4, 4"-ジアミノ-1', 3'-ターフェニル158. 3 gを得た(収率77. 6%)。

【0049】なお、工程(ii)における生成物、N, N'-ジ(3-メチルフェニル)-4, 4"-ジアミノ-1', 3'-ターフェニルの収量は137. 6 g(収率78. 1%)であった。生成物の分析結果を以下に示す。

☆いたほかは、実施例3と同様にしてN, N'-ジ(4-メチルフェニル)-N, N'-ジ(4-メトキシフェニル)-4, 4"-ジアミノ-1', 3'-ターフェニル160. 1 gを得た(収率77. 3%)。

【0050】この場合、工程(ii)における生成物の収量は139. 7 g(収率79. 3%)であった。生成物の分析結果を以下に示す。

H: 6. 18 N: 4. 29

H: 6. 20 N: 4. 25

合成)実施例1の工程(ii)および(iii)でそれぞれ使用したm-ヨードトルエンに代えて、いずれもp-ヨードアニソールを用いた(工程(ii)では187. 4 g、工程(iii)では148. 8 gを使用した)ほかは、実施例1と同様にしてN, N, N', N'-テトラ(4-メトキ

シフェニル) -4, 4" -ジアミノ-1', 3' -ターフェニル 170. 3 g を得た (収率 78. 3%)。

【0051】なお、工程(ii)における生成物、N, N' -ジ(4-メトキシフェニル) -4, 4" -ジアミノ-*

元素分析結果



計算値 (%) :	C : 80. 68	H : 5. 89	N : 4. 09
実測値 (%) :	C : 80. 73	H : 5. 90	N : 4. 07

質量分析結果

m/e = 684

(計算値 684. 8)

実施例7

〈前記式(A7)で表されるジアミノターフェニル誘導体の合成〉実施例1の工程(ii)および(iii)でそれぞれ使用したm-ヨードトルエンに代えて、工程(ii)ではヨードベンゼン 163. 4 g を、工程(iii)ではp-ヨードアニソール 150. 1 g をそれぞれ用いたほかは、実施例※

元素分析結果



計算値 (%) :	C : 84. 59	H : 5. 81	N : 4. 48
実測値 (%) :	C : 84. 60	H : 5. 80	N : 4. 46

質量分析結果

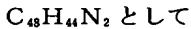
m/e = 624

(計算値 624. 8)

実施例8

〈前記式(A13)で表されるジアミノターフェニル誘導体の合成〉実施例1の工程(i)で使用した4, 4" -ジアミノ-1', 3' -ターフェニルに代えて、4, 4" -★

元素分析結果



計算値 (%) :	C : 88. 85	H : 6. 83	N : 4. 32
実測値 (%) :	C : 89. 82	H : 6. 86	N : 4. 30

質量分析結果

m/e = 648

(計算値 648. 9)

実施例9

〈前記式(B1)で表されるジアミノターフェニル誘導体の合成〉

(i) 4, 4" -ジアミノ-1', 3' -ターフェニルの 130 g および酢酸 160 g を反応容器内に仕込み、50~70℃に加熱後、無水酢酸 110 g を徐々に滴下した。ついで、70℃で約1時間攪拌後、反応物を水中に注ぎ、30分間攪拌した。析出した結晶をろ取し乾燥して、N, N' -ジアセチル-4, 4" -ジアミノ-1', 3' -ターフェニル 135. 6 g を得た (収率 79. 3%)。

【0054】(ii)得られたN, N' -ジアセチル体 135. 6 g を、m-ヨードトルエン 172. 9 g 、炭酸カリウム 70 g および銅粉 1. 1 g と共に、反応容器内に仕込み、反応容器内に窒素ガスを導入しながら、180~220℃まで加熱し、この温度で48時間反応させた。

* 1', 3' -ターフェニルの収量は 150. 1 g (収率 79. 4%) であった。生成物の分析結果を以下に示す。

※ 1と同様にして N, N' -ジフェニル-N, N' -ジ(4-メトキシフェニル) -4, 4" -ジアミノ-1', 3' -ターフェニル 154. 1 gを得た (収率 77. 0%)。

【0052】なお、工程(ii)における生成物、N, N' -ジフェニル-4, 4" -ジアミノ-1', 3' -ターフェニル 132. 2 g (収率 80. 1%) であった。生成物の分析結果を以下に示す。

★ジアミノ-4', 6' -ジメチル-1', 3' -ターフェニルの 144 g を用いたほかは実施例1と同様にして N, N, N', N' -テトラ(3-メチルフェニル)-4, 4" -ジアミノ-4', 6' -ジメチル-1', 3' -ターフェニル 148. 1 gを得た (収率 71. 9%)。

【0053】生成物の分析結果を以下に示す。

	H : 6. 83	N : 4. 32
	H : 6. 86	N : 4. 30

220℃まで加熱し、この温度で24時間反応させた。反応により生成する水は水分離器により反応系外へ除去した。冷却後、40%水酸化カリウム水溶液 230 g を加え、110~120℃に昇温し、14時間反応させ、加水分解を行った。反応液をろ過し触媒を除去した後、m-ヨードトルエンを留去し回収した。残渣をn-ヘキサン中に注いで晶析を行い、N, N' -ジ(3-メチルフェニル) -4, 4" -ジアミノ-1', 3' -ターフェニル 141. 1 gを得た (収率 80. 9%)。

【0055】(iii) 得られたN, N' -ジ(3-メチルフェニル) -4, 4" -ジアミノ-1', 3' -ターフェニルの 141. 1 g を、m-ヨードトルエン 139. 9 g 、炭酸カリウム 55 g および銅粉 7. 5 g と共に、反応容器内に仕込み、反応容器内に窒素ガスを導入しながら、180~220℃まで加熱し、この温度で48時間反応させた。反応により生成する水は水分離器により反応系外へ除去した。冷却後、反応物にトルエン 300 g を加えて溶解し、不溶分をろ別し、ついでトルエンお

よりm-ヨードトルエンを留去し回収した。残渣を酢酸エチルで再結晶して、N, N, N', N'-テトラ(3-メチルフェニル)-4, 4"-ジアミノ-1', 3'*

元素分析結果

 $C_{46}H_{40}N_2$ として

計算値(%) : C 88.99 H: 6.49 N: 4.51

実測値(%) : C: 88.99 H: 6.42 N: 4.50

質量分析結果

 $m/e = 620$

(計算値 620.9)

実施例 10

〈前記式(B2)で表されるジアミノターフェニル誘導体の合成〉実施例9の工程(iii)で使用したm-ヨードトルエンに代えて、p-ヨードトルエンを用いたほか、実験結果を以下に示す。

元素分析結果

 $C_{46}H_{40}N_2$ として

計算値(%) : C: 88.99 H: 6.49 N: 4.51

実測値(%) : C: 88.94 H: 6.50 N: 4.55

質量分析結果

 $m/e = 620$

(計算値 620.9)

実施例 11

〈前記式(B3)で表されるジアミノターフェニル誘導体の合成〉実施例9の工程(ii)および(iii)でそれぞれ使用したm-ヨードトルエンに代えて、工程(ii)ではp-ヨードトルエンを実施例9と同量で、工程(iii)ではp-ヨードトルエンの133.6gをそれぞれ用いたほか、実験結果を以下に示す。

元素分析結果

 $C_{46}H_{40}N_2$ として

計算値(%) : C: 88.99 H: 6.49 N: 4.51

実測値(%) : C: 88.93 H: 6.50 N: 4.49

質量分析結果

 $m/e = 620$

(計算値 620.9)

実施例 12

〈前記式(B4)で表されるジアミノターフェニル誘導体の合成〉実施例9の工程(iii)で使用したm-ヨードトルエンに代えて、p-ヨードアニソール147.3gを用いたほかは、実施例9と同様にしてN, N'-ジ(3-

元素分析結果

 $C_{46}H_{40}N_2O_2$ として

計算値(%) : C: 84.63 H: 6.18 N: 4.29

実測値(%) : C: 84.61 H: 6.20 N: 4.30

質量分析結果

 $m/e = 652$

(計算値 652.8)

実施例 13

〈前記式(B5)で表されるジアミノターフェニル誘導体の合成〉実施例10の工程(iii)で使用したp-ヨードトルエンに代えて、p-ヨードアニソール145.9gを用いたほかは、実験結果を以下に示す。

元素分析結果

* -ターフェニル-158.7gを得た(收率79.8%)。

【0056】生成物の分析結果を以下に示す。

※エンに代えて、p-ヨードトルエン139.9gを用いたほかは、実施例9と同様にしてN, N'-ジ(3-メチルフェニル)-N, N'-ジ(4-メチルフェニル)-4, 4"-ジアミノ-1', 3' -ターフェニル152.9gを得た(收率76.9%)。

【0057】生成物の分析結果を以下に示す。

★は、実施例9と同様にしてN, N, N', N'-テトラ(4-メチルフェニル)-4, 4"-ジアミノ-1', 3' -ターフェニル146.7gを得た(收率77.7%)。

【0058】なお、工程(ii)における生成物、N, N'-ジ(4-メチルフェニル)-4, 4"-ジアミノ-1', 3' -ターフェニルの収量は134.9g(收率77.3%)であった。生成物の分析結果を以下に示す。

★メチルフェニル)-N, N'-ジ(4-メトキシフェニル)-4, 4"-ジアミノ-1', 3' -ターフェニル162.8gを得た(收率79.3%)。

【0059】なお、工程(ii)における生成物、N, N'-ジ(3-メチルフェニル)-4, 4"-ジアミノ-1', 3' -ターフェニルの収量は138.5g(收率79.4%)であった。生成物の分析結果を以下に示す。

◆用いたほかは、実施例10と同様にしてN, N'-ジ(4-メチルフェニル)-N, N'-ジ(4-メトキシフェニル)-4, 4"-ジアミノ-1', 3' -ターフェニル160.5gを得た(收率79.0%)。

【0060】この場合、工程(ii)における生成物の収量は137.1g(收率78.6%)であった。生成物の分析結果を以下に示す。

50

$C_{46}H_{40}N_2O_2$ として

計算値(%) : C: 84.63 H: 6.18 N: 4.29

実測値(%) : C: 84.60 H: 6.20 N: 4.30

質量分析結果

 $m/e = 652$

(計算値 652.8)

実施例 14

〈前記式(B6)で表されるジアミノターフェニル誘導体の合成〉実施例 9 の工程(ii)および(iii)でそれぞれ使用したm-ヨードトルエンに代えて、いずれもp-ヨードアニソールを用いた(工程(ii)では 185.6 g、工程(iii)では 144.2 g を使用した)ほかは、実施例 9 *

元素分析結果

 $C_{46}H_{40}N_2O_4$ として

計算値(%) : C: 80.68 H: 5.89 N: 4.09

実測値(%) : C: 80.70 H: 5.88 N: 4.09

質量分析結果

 $m/e = 684$

(計算値 684.8)

実施例 15

〈前記式(B7)で表されるジアミノターフェニル誘導体の合成〉実施例 9 の工程(ii)および(iii)でそれぞれ使用したm-ヨードトルエンに代えて、工程(ii)ではヨードベンゼン 161.8 g を、工程(iii)では p-ヨードアニソール 145.1 g をそれぞれ用いたほかは、実施例※

元素分析結果

 $C_{46}H_{40}N_2O_2$ として

計算値(%) : C: 84.59 H: 5.81 N: 4.48

実測値(%) : C: 84.58 H: 5.82 N: 4.50

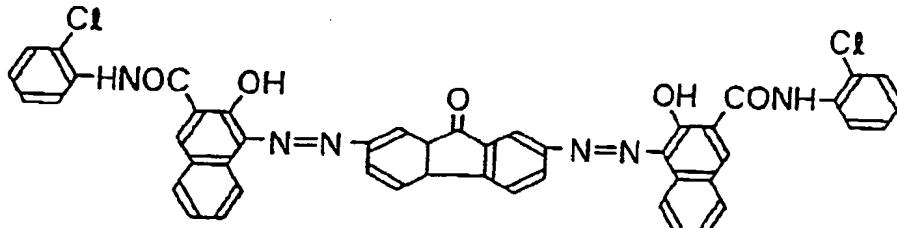
質量分析結果

 $m/e = 624$

(計算値 624.8)

実施例 16～30 および比較例 1 (積層型感光体)

下記式(A)で表される電荷発生材料 2 部、ポリビニルブチラール樹脂 1 部、テトラヒドロフラン 120 部を、ガ★



(A)

【0064】この電荷発生層上に電荷輸送材料 1 部、ポリエステル樹脂 1 部をトルエン 9 部に溶解した溶液を浸漬法にて塗工し、100°Cで 1 時間乾燥し、22 μm の各電荷輸送層を得た。比較例 1 としては、下記式(B)で表される化合物を電荷輸送材料として使用したほかは、☆

*と同様にして N, N, N', N' - テトラ (4-メトキシフェニル) - 4, 4" - ジアミノ - 1', 3' - ターフェニル 168.8 g を得た(収率 80.1%)。

【0061】なお、工程(ii)における生成物、N, N' - ジ (4-メトキシフェニル) - 4, 4" - ジアミノ - 1', 3' - ターフェニルの収量は 145.4 g (収率 77.7%) であった。生成物の分析結果を以下に示す。

※ 9 と同様にして N, N' - ジフェニル - N, N' - ジ (4-メトキシフェニル) - 4, 4" - ジアミノ - 1', 3' - ターフェニル 153.2 g を得た(収率 79.2%)。

【0062】なお、工程(ii)における生成物、N, N' - ジフェニル - 4, 4" - ジアミノ - 1', 3' - ターフェニルの収量は 127.7 g (収率 78.2%) であった。生成物の分析結果を以下に示す。

★ ラスピーズ (2 mm 径) を用いたペイントシェーカーにて 2 時間分散させた。得られた分散液をアルミニウム素管の表面に浸漬法によって塗工し、100°Cで 1 時間乾燥し、0.5 μm の電荷発生層を得た。

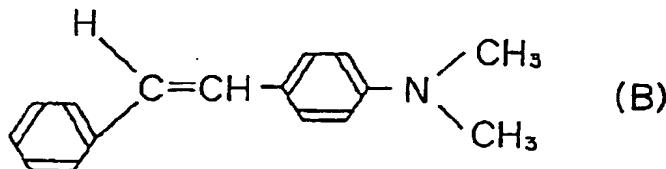
【0063】

【化 11】

☆ 上記実施例 16～30 と同様にして、積層型感光体を作製した。

【0065】

【化 12】



【0066】実施例31～45および比較例2（単層型感光体）

前記式(A)で表される電荷発生剤1部およびテトラヒドロフラン60部を、ガラスビーズ(2mm径)を用いたペイントシェーカーにて2時間分散させた。得られた分散液に、ポリエステル樹脂のテトラヒドロフラン溶液50部および電荷輸送材料10部を加え、さらに1時間分散を続けた。得られた分散液をアルミニウム素管の表面に浸漬法にて塗工し、 $20\mu\text{m}$ の感光層を得た。

【0067】比較例2は前記式(B)で表される化合物を電荷輸送材料として使用したほかは、上記実施例31～45と同様にして、単層型感光体を作製した。上記各実施例、比較例の電子写真感光体について、以下の試験を行い、その特性を評価した。

初期表面電位の測定

各電子写真感光体を、静電式複写試験装置(ジェンティック社製の商品名ジェンティックシンシア30M)に装填し、その表面を正または負に帯電させて、初期表面電位Vs.p.(V)を測定した。

【0068】半減露光量および残留電位の測定

* 上記初期表面電位の測定で帶電状態となった電子写真感光体を、静電式複写試験装置の露光源であるハロゲンランプを用いて、露光強度10luxの条件で露光して、

10 その表面電位が $1/2$ となるまでの時間を求め、半減露光量 $E_{1/2}$ (lux·sec)を算出した。

【0069】また、上記露光開始後、0.15秒を経過した時点の表面電位を測定し、残留電位V1r.p.(V)とした。

光安定性の測定

上記電子写真感光体を、静電式複写機(三田工業社製の型番DC-111)に装填して1000枚の連続複写を行った後、上記と同様にして、繰り返し露光後の残留電位V2r.p.(V)を測定した。そして、前記残留電位V1r.p.とV2r.p.との差 $\Delta V_{r.p.}(V)$ を求めた。

【0070】積層型感光体(実施例16～30および比較例1)の試験結果を表1に、単層型感光体(実施例31～45および比較例2)の試験結果を表2にそれぞれ示す。

【0071】

【表1】

積層型電子写真感光体

実施例番号	電荷輸送材料	V _{S, p} (V)	V _{1r, p} (V)	E _{1/2} (lux · sec)	ΔV _{r, p} (V)
1 6	(A1)	- 7 0 2	- 1 1 2	1. 2 0	- 3
1 7	(A2)	- 7 0 3	- 1 0 5	1. 1 5	- 1
1 8	(A3)	- 6 9 8	- 1 0 7	1. 1 6	- 3
1 9	(A4)	- 6 9 9	- 1 0 8	1. 1 5	- 2
2 0	(A5)	- 7 0 3	- 1 1 1	1. 1 9	- 3
2 1	(A6)	- 6 9 8	- 1 0 7	1. 1 7	- 3
2 2	(A7)	- 7 0 1	- 1 1 1	1. 2 0	- 2
2 3	(A13)	- 7 0 1	- 1 1 9	1. 2 1	- 4
2 4	(B1)	- 6 9 8	- 1 1 1	1. 2 1	- 3
2 5	(B2)	- 6 9 9	- 1 0 6	1. 1 7	- 2
2 6	(B3)	- 6 9 7	- 1 0 5	1. 1 8	- 3
2 7	(B4)	- 7 0 1	- 1 0 7	1. 1 6	- 2
2 8	(B5)	- 7 0 2	- 1 1 2	1. 1 9	- 1
2 9	(B6)	- 7 0 0	- 1 0 6	1. 1 8	- 2
3 0	(B7)	- 7 0 2	- 1 1 0	1. 2 1	- 3
比較例 1	B	- 7 1 0	- 3 1 5	2. 5 6	- 2 0

【0072】

【表2】

単層型電子写真感光体

	電荷輸送材料	V _{s.p.} (V)	V _{1r.p.} (V)	E _{1/2} (lux · sec)	ΔV _{r.p.} (V)
3 1	(A1)	+ 7 0 1	+ 1 6 6	2. 7 3	+ 3
3 2	(A2)	+ 7 0 0	+ 1 5 9	2. 6 8	+ 2
3 3	(A3)	+ 6 9 9	+ 1 6 1	2. 6 9	+ 3
3 4	(A4)	+ 7 0 0	+ 1 6 2	2. 6 7	+ 4
3 5	(A5)	+ 6 9 8	+ 1 6 5	2. 7 2	+ 3
3 6	(A6)	+ 7 0 2	+ 1 6 0	2. 6 8	+ 2
3 7	(A7)	+ 7 0 0	+ 1 6 3	2. 7 0	+ 2
3 8	(A13)	+ 7 0 8	+ 1 6 2	2. 6 8	+ 2
3 9	(B1)	+ 7 0 3	+ 1 6 5	2. 7 5	+ 3
4 0	(B2)	+ 7 0 2	+ 1 5 8	2. 6 7	+ 2
4 1	(B3)	+ 6 9 7	+ 1 6 0	2. 6 8	+ 3
4 2	(B4)	+ 7 0 0	+ 1 5 9	2. 6 9	+ 4
4 3	(B5)	+ 6 9 8	+ 1 6 3	2. 7 3	+ 3
4 4	(B6)	+ 7 0 3	+ 1 5 8	2. 6 8	+ 2
4 5	(B7)	+ 7 0 1	+ 1 6 0	2. 6 9	+ 3
比較例2	B	+ 7 2 0	+ 3 2 9	3. 6 8	+ 2 5

【0073】これらの試験結果から、各実施例の感光体は、積層型、単層型の何れのものも、表面電位V_{S.P.}については比較例とほとんど差はないが、半減露光量E_{1/2}が小さく、かつ残留電位V_{1r.p.}が低いことから、感度が著しく改善されていることがわかる。また、上記各実施例の感光体は、比較例に比べてΔV_{r.p.}が小さいことから、何れも、耐久性に優れたものである。

* 【0074】

【発明の効果】以上のように、この発明のジアミノターフェニル誘導体は、高い電荷輸送能を有し、かつ光安定性に優れているため、このジアミノターフェニル誘導体を電荷輸送材料として用いることにより、高感度で、かつ耐久性に優れた電子写真感光体が得られる。

フロントページの続き

(72)発明者 山里 一郎
大阪府大阪市中央区玉造1丁目2番28号
三田工業株式会社内